

Ингибирование, параметры активации и порядок реакций окисления кумола

В. М. Закошанский, А. В. Бударев

ВЛАДИМИР МИХАЙЛОВИЧ ЗАКОШАНСКИЙ — кандидат химических наук, президент компании *ILLA International, LLC*. Область научных интересов: кинетика кислотно-каталитических реакций, окисление ароматических углеводородов, гетерогенно-каталитические и гомогенно-каталитические процессы, алкилирование изопарафинов олефинами.

4756 Doncaster Court, Long Grove, IL 60047-6929, USA. Phone (847)913-5861, Fax (847)913-5872, E-mail vlazak@illallc.com, <http://www.illallc.com>

БУДАРЕВ АНДРЕЙ ВИКТОРОВИЧ — научный сотрудник ООО «Илла Интернешнл» Лтд. Область научных интересов: окисление ароматических углеводородов.

ООО «Илла Интернешнл» Лтд. Железнодорожный пр., д.40, Санкт-Петербург, 192148, тел. (812)449-43-59, Тел./факс (812)449-43-59, E-mail a.budarev@illallc.com

Результаты многочисленных исследований разных авторов позволили установить, что причиной многих технологических проблем окисления кумола является наличие в составе окисляемых продуктов ингибиторов, которые приводят к снижению скорости основной реакции образования гидропероксида кумола (ГПК) [1-10]. ГПК в свою очередь является главным источником радикалов, реакции которых приводят к образованию побочных продуктов. К сожалению, в работах [1-10], а также в работах других исследователей не рассмотрен ряд ключевых вопросов относящихся к данной проблеме, в частности:

— как и по какому пути протекает торможение реакции образования ГПК;

— по какой причине при определённой концентрации ГПК прирост количества образующегося ГПК неадекватен приросту количества побочных продуктов;

— в чём причина очень сильного (практически лавинообразного) возрастания количества побочных продуктов по достижении определённой концентрации гидропероксида;

— почему происходит почти внезапная остановка реакции по достижении определённой (всегда высокой), концентрации ГПК в окисляемых продуктах.

Остались вне поля зрения исследователей и сугубо теоретические вопросы взаимосвязи причин, не позволяющих проводить окисление до более высокой степени конверсии, чем это имеет место в промышленных технологиях, определение параметров активации и порядка реакций, протекающих при окислении кумола. Всё это, несомненно, представляет и теоретический, и сугубо практический интерес, поскольку в значительной мере

именно эти факторы определяют размер промышленных реакторов и уровень селективности в них.

1. Условия эксперимента

Окисление кумола проводилось в лабораторном стеклянном реакторе периодического действия колонного типа высотой 0,3 м путём барботажа воздуха, подаваемого в нижнюю часть реактора через специальный фильтр, позволяющий минимизировать размер пузырьков воздуха по высоте реактора. Перемешивание продуктов осуществлялось барботажом подаваемого в реактор воздуха, причём количество подаваемого воздуха для эффективного перемешивания фаз газ—жидкость соответствовало используемому в промышленных реакторах, т.е. примерно 1,1-му избытку (мольному) кислорода в сравнении с требуемым по стехиометрии превращения кумола.

Чтобы в реакторе не изменялись факторы массопереноса, на этапе индукционного периода окисления кумола количество подаваемого воздуха в реактор было таким же, как указано выше, но в силу низкой конверсии кумола мольный избыток воздуха был значительно больше, чем необходимо по стехиометрии превращения кумола.

Окисление проводилось под давлением 1—5 атм при температуре 110 °С, т.е. в режиме, характерном для промышленной технологии.

В качестве сырья использовался кумол повышенной чистоты, в котором отсутствовали серосодержащие примеси углеводородов (в расчёте на серу << 1 ppm).

Анализ получаемых продуктов окисления кумола проводился по ASTM стандартным химическим и ГЖХ-методам.

2. Развитие цепи радикалов — индукционный период

В ходе индукционного периода (рис.1) скорость окисления кумола, во-первых, очень мала и, во-вторых, является во времени величиной переменной.

Низкая скорость реакции — следствие недостаточного накопления радикалов на этом этапе. Как правило, развитие цепи радикалов заканчивается при концентрации ГПК 5—6%(мас.), после которой скорость образования ГПК становится постоянной в достаточно широком интервале конверсии кумола. Именно постоянство скорости образования ГПК является тем критерием, по которому можно судить, что этап иницирования преодолён. Однако следует отметить, что переход в следующую область II процесса окисления не означает, что реакции первого этапа уже не протекают. Именно по этой причине исследование реакций, протекающих в ходе индукционного периода, представляет несомненный интерес, поскольку, во-первых, на этапе I концентрация ГПК невелика, во-вторых, образуется незначительное количество ингибиторов процесса (в частности, альдегидов), и практически не образуется фенол — один из очень сильных ингибиторов реакции окисления кумола. Количество образующихся побочных продуктов окисления кумола (диметилфенилкарбинол — ДМФК, ацетофенон — АЦФ, дикумилпероксид — ДКП), которые тоже влияют на скорость образования ГПК, пренебрежимо мало во время индукционного периода по сравнению с количеством их, образующихся на этапе II. Всё это позволяет исследовать реакцию образования радикалов, приводящих к образованию ГПК, практически в чистом виде, в отличие от этапа II, когда количество радикалов велико и очень разнообразно.

Из рис. 1 хорошо видно, что индукционный период при окислении чистого кумола (область I, зависимость 1) составляет около 6 ч, а введение ингибитора (бензальдегида — БА) увеличивает время индукционного периода вдвое (область I, зависимость 2), несмотря на снижение концентрации БА, частично окисляющегося в

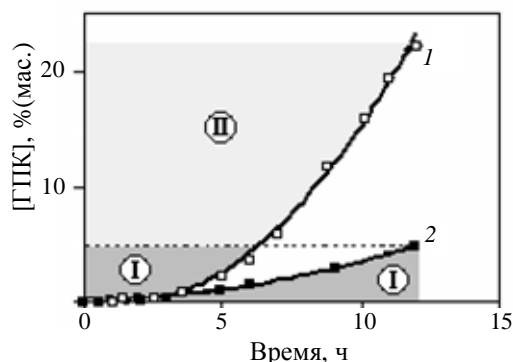


Рис. 1. Кинетические кривые накопления ГПК при 110 °С и 5 атм:

1 — чистый кумол; 2 — кумол с добавкой 0,4 % (мас.) бензальдегида

(I — этап иницирования – индукционный период, II — развитие цепи радикалов)

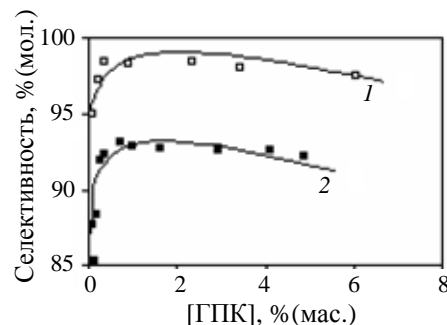


Рис. 2. Селективность окисления кумола на этапе иницирования реакции при 110 °С и 5 атм:

1 — без добавок бензальдегида, 2 — с добавкой 0,4 % (мас.) бензальдегида

бензойную кислоту (БК) (конверсия БА ~50%) в ходе этапа I. Кроме того, на этапе I селективность в присутствии БА на ~5, а в самом начале индукционного периода на 10,5% (мол.) меньше, чем при окислении без добавок ингибитора БА (рис. 2, зависимость 2).

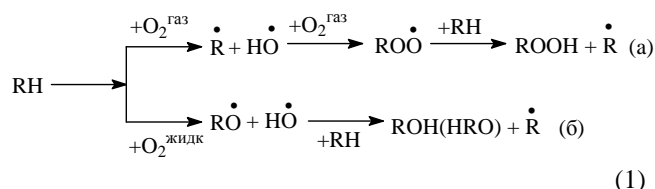
Интересно отметить, что при окислении чистого кумола (рис. 2, зависимость 1), когда конверсия кумола в ГПК ничтожна мала ([ГПК] = 0,08%(мас.), селективность составляет только 95,5%(мол.). Увеличение конверсии кумола ([ГПК] \cong 0,3—0,4%(мас.)), приводит к повышению селективности до 98,5%(мол.), которая по мере дальнейшего окисления кумола остаётся почти постоянной (но с закономерной тенденцией к понижению) вплоть до концентрации ГПК ~ 5—6%(мас.) (окончание индукционного периода).

Сам факт наблюдаемого в обоих случаях возрастания селективности на самом начальном этапе индукционного периода является, на первый взгляд, очень неожиданным, априори не предсказуемым и необъяснимым в рамках сложившихся представлений, что увеличение конверсии кумола обязано приводить только к снижению, а не возрастанию селективности.

Снижение селективности при возрастании конверсии кумола в рамках классических представлений объясняется развитием цепи радикалов, которое наблюдается при возрастании концентрации ГПК в окисляемых продуктах, т.е. характер изменения селективности — возрастание и последующий выход на плато — в свете существовавших представлений окисления кумола только растворённым кислородом $O_2^{жидк}$ вообще необъясним. Если рассматривать полученные факты формально, можно сделать сугубо гипотетическое допущение, что механизм окисления на этапе индукционного периода, т.е. на этапе развития цепи радикалов, принципиально иной, чем на этапе, когда цепь радикалов полностью развита. Это возможно, но маловероятно, поскольку на начальном этапе окисления, количество образовавшихся в ходе окисления ингибиторов (фенола и т.д.) ничтожно мало, чтобы на столь коротком отрезке времени произошло кардинальное изменение механизма реакции. Кроме того, конверсия кумола слишком мала

(всего 0,08%), чтобы при неизменной концентрации растворённого кислорода произошло указанное изменение механизма, приводящее к заметным изменениям селективности.

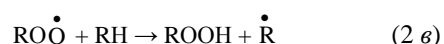
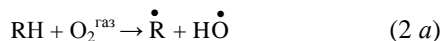
Характер изменения селективности можно понять, если предположить протекание реакции окисления кумола по двум направлениям (схема (1)) за счёт $O_2^{\text{газ}}$ и $O_2^{\text{жидк}}$ [11, 12]:



где RH — кумол, ROOH — гидропероксид кумола, ROH — ДМФК, HRO — АЦФ. Превращения радикала $\dot{\text{HO}}$ на схеме не показаны. ДМФК и АЦФ образуются и в результате других рекомбинаций радикалов, которые ради упрощения на схеме также не показаны. Схема реакций 1(a, б) является в значительной мере упрощённой и отражает только главные направления реакций.

Тогда характер изменения селективности (её увеличения, последующего плато и снижения) вполне логичен и не несёт в себе указанных противоречий.

На этапе инициирования, пока концентрация радикалов в окисляемых продуктах (жидкой фазе) мала, скорость образования ГПК по направлению $O_2^{\text{газ}}$ (схема 1a) тоже мала (см. рис. 1, зависимость 1). Однако вследствие образования радикалов $\dot{\text{R}}$ сразу по двум направлениям:



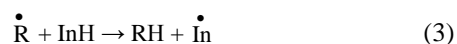
в жидкой фазе идёт возрастание концентрации этих радикалов, при контакте которых с $O_2^{\text{газ}}$ образуется большее количество ГПК.

В результате реакция образования ГПК с участием $O_2^{\text{газ}}$ (уравнение 1a) начинает доминировать над окислением с участием $O_2^{\text{жидк}}$ (уравнение 1б), что и приводит к наблюдаемому на рис. 2 увеличению селективности по сравнению с начальным этапом реакции при конверсии кумола < 0,3%.

В свою очередь накопление ГПК и его превращение рождает новые цепи радикалов по классической схеме [2—4, 13], что и приводит к окончанию индукционного периода и последующему постоянству скорости реакции образования ГПК (этап II, рис. 1, зависимость 1). Причём это третье направление развития цепи радикалов с участием $O_2^{\text{газ}}$ является доминирующим, судя по значительно большей скорости образования ГПК на этапе II. Именно по этой причине селективность при низкой конверсии кумола постепенно возрастает и затем выходит практически на плато с небольшой по абсолютной

величине, но закономерной при увеличении конверсии кумола тенденцией к её снижению (см. рис. 2).

Торможение реакции образования ГПК, выявленное на этапе индукционного периода, пока радикалов $\dot{\text{R}}$ и $\text{ROO}\dot{\text{O}}$, приводящих к образованию ГПК по реакциям 2, ещё недостаточно, происходит в основном за счёт перехвата радикала $\dot{\text{R}}$ образующимися ингибиторами In (в основном альдегидами — CH_2O , ацетальдегид, пропионовый и бензойный альдегиды) по реакции (3):



Протекание реакции (3) приводит к снижению скорости реакции образования радикалов $\text{ROO}\dot{\text{O}}$ (уравнение 2б) и соответственно скорости образования ГПК по направлению (2в). При оценке влияния ингибиторов принято сопоставлять не соотношение концентраций $\dot{\text{R}}/\text{InH}$ или RO_2/InH , а соотношение скоростей конкурирующих реакций. При этом критерием ингибирования при участии радикалов $\text{RO}_2\dot{\text{O}}$, является соотношение $k_{\text{инг}} [\text{InH}] \gg \sqrt{w_i k_2}$, т.е. длина цепи при ингибировании $W_{\text{инг}} = k_2[\text{RH}]/k_{\text{инг}}[\text{InH}]$ становится много меньше длины цепи в отсутствие ингибитора $W_{\text{инг}} = k_1 [\text{RH}]/\sqrt{w_i k_2}$, где w_i — скорость инициирования. Однако, поскольку в уравнения скорости реакции инициирования и ингибирования входит $[\text{RH}]$ и $[\text{InH}]$, а последние определяют концентрации $\dot{\text{R}}$, RO_2 и $\dot{\text{In}}$, правомерно и даже целесообразно для лучшего понимания сути явления рассматривать не соотношение скоростей рассматриваемых реакций, а именно соотношение концентраций $\dot{\text{R}}/\text{InH}$ или RO_2/InH .

Специально проведённая проверка окисления кумола с добавкой ингибитора (бензальдегида) и без него показала, что введение БА, во-первых, значительно (в 2—2,5 раза) увеличивает время индукционного периода (см. рис. 1). Во-вторых, селективность в этот период составляет не более 98%(мол.) (см. рис. 2), несмотря на то что конверсия кумола очень низкая (~3,5%) и содержание образовавшихся ингибиторов в окисляемых продуктах мало. Достаточно неожиданно и необъяснимо, в свете традиционных представлений, что именно степень конверсии кумола определяет уровень селективности. При низкой конверсии кумола 0,3—3,0% следовало бы ожидать практически 100%-ю селективность. Как показывают результаты исследований, введение в окисляемую среду ингибитора БА снижает селективность окисления кумола с 98 до 93%(мол.) (см. рис. 2, табл. 1), несмотря на равенство конверсии в сопоставляемых опытах.

Механизм снижения селективности в присутствии ингибитора детально никем не рассматривался. Вполне вероятно, что при взаимодействии пероксикумильного радикала $\text{ROO}\dot{\text{O}}$ с ингибитором (альдегидом) протекает

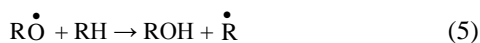
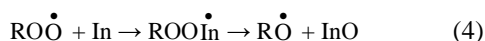
Таблица 1

Селективность окисления кумола с добавкой бензальдегида при переменной концентрации ГПК.

Условия процесса: 110 °С, 5 атм, [БА]₀ 0,4 % (мас.)

Время, ч	[ГПК], %(мас.)	Селективность, %(мол.)
0,5	0,02	77,12
1,0	0,07	85,30
1,5	0,16	88,29
2,0	0,25	91,83
3,0	0,31	92,24
4,5	0,71	93,37
5,0	0,98	91,27
6,0	1,58	92,48
9,0	2,95	92,77
11,0	4,14	92,64
12,0	4,85	92,16

реакция (4) с образованием оксикумильного радикала, приводящая в итоге к побочным продуктам — ДМФК и АЦФ (5), а альдегиды (ингибиторы) окисляются до соответствующих кислот InO (4):



Образование АЦФ в (5) для упрощения не показано.

В результате, во-первых, снижается концентрация RO \dot{O} , что приводит к снижению скорости образования ROOH по реакции (2в) и, во-вторых, образуется ROH (т.е. ДМФК и АЦФ) по реакции (5). В итоге за счёт двух одновременно действующих в одном направлении реакций (4) и (5) селективность окисления кумола в самый начальный момент реакции значительно меньше 100%(мол.) (~ 95%(мол.)), т.е. является очень низкой для столь невысоких (от 0,01 до 0,05%) конверсий кумола. Единственно логичным объяснением указанного факта является значительное влияние ингибиторов на селективность в силу протекания реакций (4) и (5) и низкой скорости образования ГПК в силу перехвата радикала \dot{R} ингибиторами по реакции (3).

Количество образующихся ингибиторов на начальном этапе индукционного периода мало, но мало и количество радикалов \dot{R} . Вот эти низкие значения соотношений концентраций \dot{R}/In и RO \dot{O}/In , поскольку происходит перехват радикала \dot{R} ингибиторами по реакции (3), как раз и приводит к очень низкой селективности.

Однако с развитием цепи радикалов, т.е. при возрастании концентрации \dot{R} и RO \dot{O} и практически постоянном на данном этапе концентрации In, величина отно-

шения $[\dot{R}]/[In]$ возрастает, что и приводит к наблюдаемому на рис. 2 (зависимость 1 и 2) увеличению селективности. Другим образом объяснить возрастание селективности на основе классических представлений, когда селективность увязывается только с концентрацией RO \dot{O} и превращением последних в побочные продукты, невозможно.

Более того, эксперимент с добавкой ингибитора (бензальдегида) позволяет с учетом реакции (3) понять, почему в самый начальный момент реакции (конверсия кумола < 0,1%) селективность не равна 100%(мол.):

а) из-за слишком малого количества образующихся радикалов \dot{R} в момент зарождения цепи;

б) из-за наличия в кумоле даже очень высокого качества примесей, перехватывающих радикал \dot{R} ;

в) из-за превращения с участием In образовавшихся радикалов RO \dot{O} , в основной побочный продукт RO.

Таким образом, низкое $[\dot{R}]/[In]$ и высокое $[In]/[RO\dot{O}]$ соотношения приводят к недостижению селективности 100%(мол.), несмотря на чрезвычайно низкую (< 0,1%) конверсию кумола на рассматриваемом этапе.

Тем не менее, какими бы наглядными и логичными не были представленные выше реакции (3—6), вполне возможны и альтернативные схемы. Однако независимо от выбранных схем, факт значительного снижения селективности в присутствии ингибитора неоспорим и это снижение лежит далеко за пределами погрешности определения количества образующихся продуктов, по которым и определяют селективность. Следует отметить, что в рассматриваемых опытах все режимные параметры, которые влияют на селективность окисления кумола (конверсия, температура, концентрация растворённого кислорода, количество барботируемого через реактор воздуха, тип и размер реактора) не меняются. Изменяется только один фактор — добавка ингибитора в одном из опытов, и именно это приводит к большому различию селективностей в сопоставляемых опытах. Поэтому можно сделать вывод, что за уровень селективности (в данном случае БА) в значительной мере отвечает ингибитор.

Результаты исследований при конверсии кумола ~0,4—3,5% позволили установить максимально возможную селективность 98%(мол.) окисления кумола при очень малом количестве ингибиторов (высокие соотношения концентраций \dot{R}/In и RO \dot{O}/In) и 93%(мол.) при их высокой концентрации (низкое соотношение концентраций \dot{R}/In и RO \dot{O}/In) (см. рис. 2, табл. 1). Понятно, что возрастание конверсии кумола, сопровождающееся увеличением содержания ингибиторов в окисляемых продуктах (снижение отношения концентраций \dot{R}/In и RO \dot{O}/In), может привести только к снижению селективности за счёт протекания реакций (3)—(5). По этой причине при промышленном окислении кумо-

ла, в котором конверсия кумола и количество накапливающихся ингибиторов значительно выше, чем на этапе индукционного периода, ожидать селективность 98% (мол.), вряд ли корректно. Это убедительно подтверждается фактом, что даже в лучших промышленных технологиях при окислении кумола в так называемом «мягком» режиме селективность не превышает 94,5—95% (мол.).

3. Этап развитого радикального окисления кумола

В работах [11, 12] установлено, что ГПК в развитом радикальном процессе в основном образуется по направлению (1а) с участием молекул $O_2^{газ}$, а направление (1б) с участием молекул $O_2^{жидк}$ ответственно за образование побочных продуктов и одновременно за рождение радикалов \dot{R} , приводящих на границе раздела фаз газ-жидкость к образованию радикалов $RO\dot{O}$, превращающихся в дальнейшем в ГПК (схема 1а). Но даже и при сравнительно низкой конверсии кумола (17—20%) наряду с ГПК образуется достаточно большое количество побочных продуктов, значительно снижающих селективность процесса. Вполне закономерно возникают вопросы, на которые не были получены ответы:

1. Какой максимально возможной (предельной) концентрации ГПК можно достичь при окислении кумола?
2. Что приводит к ограничению предельно возможной концентрации ГПК?
3. Является ли наблюдаемое торможение реакции и снижение селективности следствием только возрастания концентрации ГПК или это следствие негативного воздействия ингибиторов на образующиеся радикалы?

На рис. 3 и в табл. 1 представлены результаты проведенных исследований по определению предельной концентрации ГПК в лабораторном реакторе барботажного типа. Воздух в реактор колонного типа подавался в нижнюю его часть через специальное устройство, позволяющее по всей высоте реактора поддерживать минимальный размер пузырьков воздуха, а количество подаваемого воздуха удовлетворяло условиям молярно-

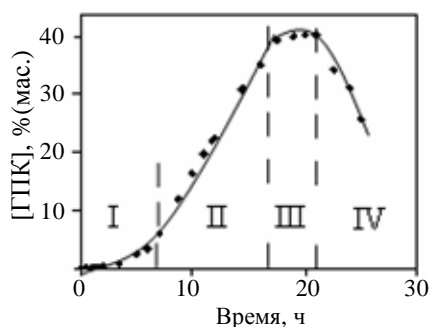


Рис. 3. К определению предельной концентрации ГПК при 110 °C и 5 атм:

I — индукционный период; II — развитая цепь; III — предельное значение [ГПК] (плато); IV — затухание реакции

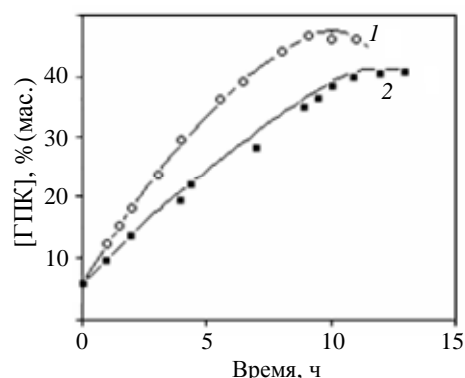


Рис. 4. Кинетические кривые накопления ГПК при 110 °C [ГПК]₀ = 6 % (мас.):

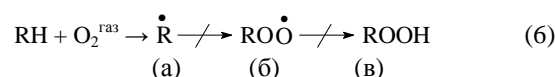
1 — 3 атм; 2 — 1 атм

го избытка кислорода 1,1 в сравнении со стехиометрией реакции окисления кумола (содержание кислорода в абгазах 5% (об.)).

Как видно из рис. 3, предельное значение [ГПК], которого удалось достичь в рамках периодического окисления кумола высокой чистоты, составило 40,1% (мас.), после чего, несмотря на продолжение подачи воздуха в реактор, концентрация ГПК начала снижаться с 40,1 до 25,5% (мас.), невзирая на то, что идет окисление кумола и соответственно возрастает конверсия последнего. Аналогичные зависимости были получены при окислении кумола при той же температуре, но давлениях 1 и 3 атм (рис. 4).

Эти данные подтверждают, что полученная для 5 атм [ГПК]_{пред} не является случайностью. Таким образом, тот факт, что предельное значение концентрации ГПК при высокой, но вполне определенной конверсии кумола существует, можно считать экспериментально доказанным (см. рис. 3, 4). При этом, предельная концентрация ГПК, когда $d[ГПК]/dt \sim 0$ (этап III, рис. 3), является функцией давления в реакторе (т.е. функцией концентрации растворенного кислорода), а различие [ГПК]_{пред} в интервале давления 1—3 атм составляет 6% (мас.) (40 и 46% (мас.) соответственно). Следует отметить, что несмотря на наблюдаемое прекращение образования ГПК, окисление кумола продолжается, но основными образующимися продуктами реакции становятся уже побочные продукты (ДМФК, АЦФ и ДКП), а не ГПК. Последнее нетрудно увидеть из сопоставления данных рис. 3 и 5: во всех случаях после достижения [ГПК]_{пред} суммарное количество образующихся побочных продуктов заметно больше количества превращенного ГПК на этапе III и IV в те же побочные продукты реакции (всё в пересчёте на кумол).

По сути после достижения максимума концентрации ГПК наступает новый этап в процессе окисления кумола — этап «затухания» или торможения реакции (1) образования ГПК:



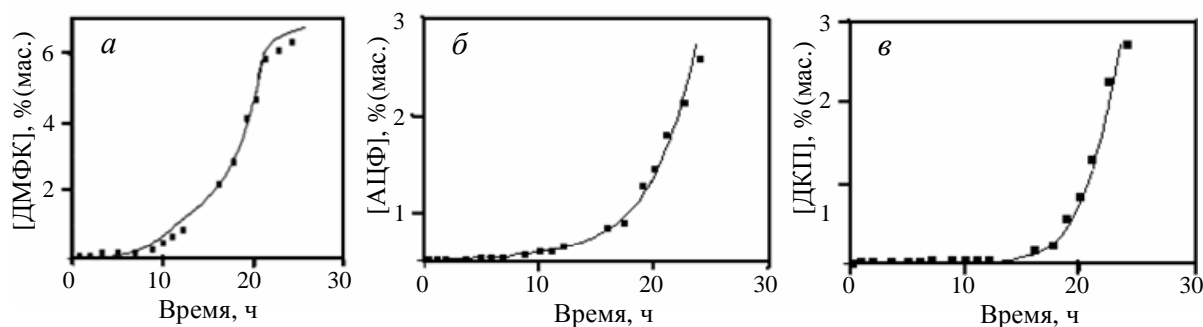


Рис. 5 Кинетические кривые накопления ДМФК(а), АЦФ (б) и ДКП (в) при окислении кумола, не содержащего добавок БА (110 °С, 5 атм)

за счёт перехвата радикалов \dot{R} молекулами ингибиторов [реакция (3)], образующихся в большом количестве при высокой конверсии кумола и большой концентрации ГПК в окисляемых продуктах. Перехват кумильного радикала \dot{R} по реакции (3) снижает или вообще исключает возможность образования пероксикумильного радикала $RO\dot{O}$, что в свою очередь снижает или вообще исключает (в зависимости от концентрации In) образование $ROOH$.

Процесс торможения образования ГПК в значительной мере подобен процессу образования ГПК в присутствии БА на этапе индукционного периода, но с тем отличием, что во время индукционного периода количество радикалов \dot{R} мало и на их перехват требуется небольшое количество молекул In, а на этапе торможения количество радикалов \dot{R} велико из-за высокой концентрации ГПК, но и концентрация ингибиторов In тоже велика и в определённый период времени становится больше концентрации образующихся \dot{R} . Это приводит к прекращению образования ГПК на границе раздела фаз газ–жидкость (окисление кумола молекулами $O_2^{газ}$), а три независимо протекающих процесса образования побочных продуктов (ДМФК, АЦФ, ДКП, альдегидов, органических кислот, фенола и др.) продолжают в жидкой фазе:

- 1) превращение разных радикалов в побочные продукты с участием растворённого кислорода $O_2^{жидк}$ (реакция 2а);
- 2) термический распад ГПК с образованием побочных продуктов (на схеме 1 не показано, см. [11]);
- 3) кислотно-каталитическое превращение ГПК и ДМФК в ДКП, катализируемое сильными органическими кислотами [14].

Таким образом при снижении образования ГПК на границе раздела фаз газ– жидкость и в результате доминирования реакции ингибирования (3) наступает этап «затухания» основной реакции, что в итоге приводит к доминированию направления образования побочных продуктов — этапы III или IV (см. рис. 3), что записывается следующим образом:

Этап I — индукционный период, $[ГПК] = 0—5\%$ (мас.).

$dW_{ГПК}(O_2^{газ}) \geq dW_{In}$, что соответствует условиям, когда $dW_{ГПК} > dW_{ПП}(O_2^{жидк})$ — селективность высокая.

Этап II — развитая цепь радикалов, $[ГПК] = 5—25\%$ (мас.), $[In]$ — низкая.

$dW_{ГПК}(O_2^{газ}) \gg dW_{In}$, что соответствует условиям $dW_{ГПК}(O_2^{газ}) \gg dW_{ПП}(O_2^{жидк})$, селективность высокая.

Этап III — затухание: $[ГПК] \geq 25\%$ (мас.), $[In]$ — высокая.

$dW_{ГПК}(O_2^{газ}) \gg dW_{In}$, что соответствует условиям $dW_{ГПК}(O_2^{газ}) < dW_{ПП}(O_2^{жидк})$, селективность низкая.

Этап IV — полное торможение: $[ГПК] \geq 25\%$ (мас.), $[In]$ — очень высокая.

$dW_{ГПК}(O_2^{газ}) \ll dW_{In}$, что соответствует условиям $dW_{ГПК}(O_2^{газ}) \ll dW_{ПП}(O_2^{жидк})$, селективность очень низкая. ПП — побочные продукты (ДМФК, АЦФ, ДКП).

Селективность при $[ГПК] \sim 42\%$ (мас.) составляет около 85%(мол.), а при дальнейшем возрастании конверсии кумола образующийся и накопленный ранее ГПК только превращается в побочные продукты (ДМФК, АЦФ, ДКП), что и приводит к очень большому снижению селективности.

После завершения индукционного периода (6 ч), когда цепь радикалов полностью развита, селективность окисления при увеличении конверсии кумола на этапе II хотя и снижается, но остаётся на высоком уровне [от 98 до 95 % (мол.), см. табл.1] вплоть до $[ГПК] \sim 22\%$ (масс).

Однако дальнейшее повышение концентрации ГПК во время второго этапа приводит сначала к очень большому снижению селективности, а затем к ситуации, когда $d[ГПК]/dt = 0$ (этап III), т.е. когда ГПК вообще не образуется (точнее, образуется, но одновременно превращается в побочные продукты) и концентрация ГПК в окисляемых продуктах начинает очень быстро снижаться (см. рис. 3, табл. 2) с одновременно наблюдаемым увеличением количества побочных продуктов (рис. 5).

Таблица 2

Зависимость селективности от концентрации ГПК при 110 °С и 5 атм

Время, ч	ГПК, % мас.	Селективность, % (мол.)	Время, ч	ГПК, % (мас.)	Селективность, % (мол.)
Индукционный период			Цепной процесс		
Этап I			Этап II		
1	0,08	95,2	7	6	97,66
1,5	0,18	97,23	8,75	11,92	95,66
2	0,31	98,33	10	16,18	95,93
3,5	0,88	98,42	11	19,58	95,55
5	2,31	98,41	12	22,45	94,83
6	3,44	98,1			
«Затухание» реакции			Снижение [ГПК] в оксидате		
Этап III			Этап IV		
16	34,86	91,63	22,57	34,14	70,83
17,5	39,24	90,28	24	31,04	66,10
19	39,81	85,29			
20	40,08	82,79			
21	40,02	78,25			

Кроме указанных основных побочных продуктов (см. рис. 5), при окислении образуется сравнительно небольшое количество фенола, альдегидов (муравьиный, уксусный, пропионовый, бензойный) и соответствующих им органических кислот. Они как раз и являются теми продуктами (ингибиторами), которые приводят к сильному снижению скорости образования ГПК при возрастании конверсии кумола. При этом в условиях $d[\text{ГПК}]/dt = 0$ на III этапе и $d[\text{ГПК}]/dt < 0$ на IV (см. рис. 3, 4) отсутствие прироста [ГПК] не означает, что ГПК вообще не образуется. Как экспериментально доказано в работе [11], образование ГПК с участием растворённого кислорода $\text{O}_2^{\text{жидк}}$ протекает с достаточно высокой скоростью, при этом, чем больше концентрация $\text{O}_2^{\text{жидк}}$, тем больше скорость образования ГПК, но одновременно тем больше скорость превращения ГПК в побочные продукты. В результате на этапах III и IV скорость превращения ГПК в побочные продукты с участием растворённого кислорода $\text{O}_2^{\text{жидк}}$ заметно больше скорости образования ГПК. Результирующим эффектом является очень быстро протекающее снижение селективности на этапах III и IV (от 91,6 до 66,1% (мол.), см. табл. 3). Аналогичный характер снижения селективности на этапе III наблюдался и в опытах при 1 и 3 атм, в которых окисление было остановлено по достижении $[\text{ГПК}]_{\text{пред}}$ (см. рис. 4).

Чтобы понять причины внешне наблюдаемого (по анализу продуктов реакции) прекращения образования ГПК и существования $[\text{ГПК}]_{\text{пред}}$, а также разобраться в причинах лавиноподобного образования ДМФК, АЦФ и ДКП (см. рис. 5) на III и IV этапах окисления кумола,

эксперимент, представленный на рис. 3 и 4, был видоизменён. Был взят продукт окисления кумола, содержащий 40% (мас.) ГПК, 4,22% (мас.) ДМФК, 0,379% (мас.) АЦФ и 0,493% (мас.) ДКП. Методом [16] были удалены образовавшиеся на этапе II органические кислоты, альдегиды, фенол, соли; растворённая вода была удалена из оксидата специальным методом. Так был приготовлен оксидат, содержащий значительно меньшее количество органических кислот и ингибиторов — альдегидов, фенола, чем было зарегистрировано при $[\text{ГПК}]_{\text{пред}}$. Окисление приготовленного оксидата проводилось, как и в опыте, представленном на рис. 3, при 110 °С и 5 атм в колонном реакторе барботажного типа. Поскольку концентрация ГПК была такая же высокая [40,1% (мас.)] при окислении можно было ожидать два сценария:

Сценарий 1. Дальнейшего образования ГПК происходить не будет, так как $[\text{ГПК}]_{\text{пред}}$ уже достигнута. Отсутствие образования ГПК будет свидетельствовать, что причиной торможения процесса являются радикалы, образующиеся при распаде ГПК (при участии молекул $\text{O}_2^{\text{газ}}$ и $\text{O}_2^{\text{жидк}}$, а также за счёт термического распада ГПК). Соответственно селективность окисления кумола будет резко снижаться, как это наблюдалось в опыте (рис. 3).

Сценарий 2. Окисление кумола в ГПК будет продолжаться выше предельной концентрации (рис. 3) и селективность окисления конвертированного кумола будет достаточно высокой или, по крайней мере, не меньшей, чем имело место в точке максимума рис. 3, когда процесс окисления кумола в ГПК полностью прекратился.

Эксперимент по окислению очищенной от ингибиторов смеси, содержащей 40,5% (мас.) ГПК, показал, что окисление идет по сценарию 2 (рис. 6), причём:

— скорость образования ГПК в 1,7 раза больше (рис. 6, зависимость 2), чем скорость образования ГПК на этапе II (рис. 6, зависимость 1), когда конверсия кумола сравнительно невелика (< 30%);

— конечная концентрация ГПК равна 62% (мас.) (рис. 6, зависимость 2);

— селективность (рис. 7) после удаления ингибиторов из оксидата в точке максимально достигнутой $[\text{ГПК}] = 62\%$ (мас.) составляет ~ 82% (мол), несмотря на ~ 18%-е возрастание конверсии кумола по сравнению с точкой максимума концентрации ГПК. Причём по достижении $[\text{ГПК}] = 62\%$ (мас.) окисление было остановле-

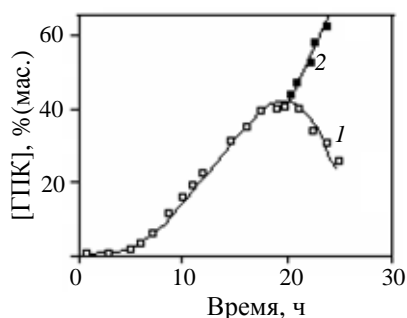


Рис. 6. Кинетика окисления кумола при 110 °С и 5 атм:

1 — без удаления образующихся ингибиторов; 2 — оксидат очищен от ингибиторов

но не из-за выхода процесса на предельный максимум концентрации ГПК или значительного снижения селективности, а только вследствие опасности процесса при очень высоких значениях концентрации ГПК в оксидате.

Сам факт получения очень высокой концентрации ГПК 62% (мас.) и, судя по линейному характеру зависимости 2 на рис. 6, имеющейся возможности достижения еще более высокой в результате удаления ингибиторов, образующихся при окислении кумола, интересен как с научной, так и с практической точек зрения. Еще более интересно, что селективность на повторном этапе окисления кумола при столь высокой концентрации ГПК в оксидате составляет ~ 82% (мол.) в сравнении с 85% (мол.) при 40% (мас.) ГПК, когда ингибиторы не удалялись (рис. 7).

Аналогичная картина наблюдается при окислении кумола при 1 атм: «затухание» образования ГПК при увеличении конверсии кумола, достижение предельной концентрации ГПК, после которой наблюдается быстрое превращение ранее полученного ГПК в побочные продукты (рис. 8, зависимость 2), и восстановление скорости образования ГПК после удаления ингибиторов из оксидата (рис. 8, зависимость 3).

Пользуясь медицинским термином, представленное на рис. 6 и 8 явление можно назвать «реанимационным» окислением, поскольку лавинообразное превращение ГПК в побочные продукты полностью прекращается, но образование ГПК полностью восстанавливается после

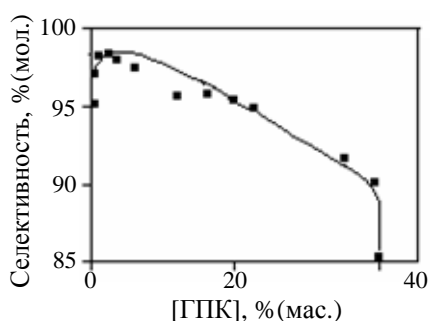


Рис. 7. Зависимость селективности от [ГПК] в опыте без удаления ингибиторов при 110 °С и 5 атм

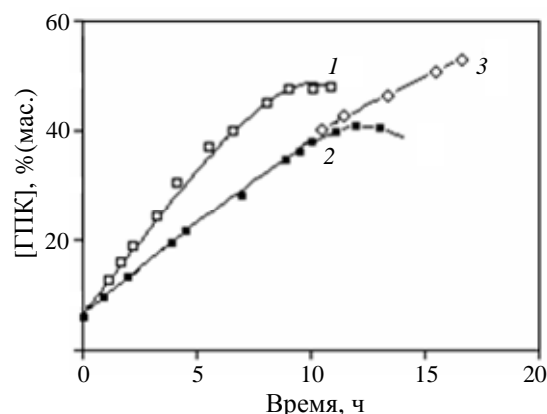


Рис. 8. Кинетические кривые накопления ГПК при 110 °С:

1 — 3 атм, [ГПК]₀ = 6% (мас.) — окисление без удаления ингибиторов; 2 — 1 атм, [ГПК]₀ = 6% (мас.) — окисление без удаления ингибиторов; 3 — 1 атм, продолжение окисления опыта 2 после удаления ингибиторов, [ГПК]₀ = 37% (мас.)

удаления из оксидата накопившихся в ходе окисления кумола ингибиторов.

Сопоставляя данные окисления при 1 и 3 атм (см. рис. 8), протекающего без удаления ингибиторов, трудно обратить внимание, что абсолютная величина [ГПК]_{пред} симбатна изменению давления. В частности, при 3 атм максимальная концентрация ГПК равняется ~ 46% (мас.), в отличие от ~ 40% (мас.) при 1 атм. Эти результаты, на первый взгляд, находятся в противоречии с данными работы [11], в которой доказано, что чем больше концентрация растворённого кислорода O₂^{жидк} в окисляемых продуктах, тем больше образуется побочных продуктов и ингибиторов. Поэтому можно было бы ожидать, что [ГПК]_{пред} при более низком давлении в реакторе должна быть больше по абсолютному значению, чем при более высоком давлении. Однако из практики эксплуатации промышленных технологий известно, что и в промышленном процессе окисления кумола, и в процессе при атмосферном давлении, образующиеся ингибиторы удаляются вместе с потоком отработанного воздуха (т.н. абгазами) с трудом и в значительно меньшем количестве, чем при повышенном давлении. Причина — низкая температура в реакторах и низкий удельный расход воздуха на единицу объёма реактора. Кроме того, время пребывания окисляемых продуктов в реакторах, работающих при ~ 1 атм, в несколько раз больше, чем в реакторах, работающих при повышенном давлении (5—7 атм). Сочетание двух указанных факторов приводит при работе реакторов при пониженном давлении к накоплению ингибиторов в окисляемых продуктах. В результате [ГПК]_{пред} при ~ 1 атм оказывается меньше по абсолютной величине, чем при 3 атм: 46 и 40% (мас.), соответственно (см. рис. 8). Во всех опытах получены доказательства, что в области предельных концентраций ГПК уровень селективности также проходит через максимум а начало заметного (и неприем-

лемого для промышленного процесса) падения селективности начинается задолго до достижения $[ГПК]_{пред}$. Как показывает практика промышленного процесса, даже при атмосферном давлении невозможно получить высокую концентрацию ГПК [$> 35\%$ (мас.)] без значительного снижения селективности, несмотря на очень низкую концентрацию растворённого кислорода в окисляемых продуктах. Причина – накопление в окисляемых продуктах большого количества ингибиторов, поскольку влияние других факторов практически минимизировано вследствие очень низкой температуры и минимальной растворимости в жидкой фазе кислорода $O_2^{жидк}$, способствующего образованию побочных продуктов.

Указанная негативная роль именно ингибиторов на селективность убедительно подтверждается значительным возрастанием скорости образования ГПК ($dW_{ГПК}/dt = 0$ до $dW_{ГПК}/dt \gg 1$) и конверсии кумола после удаления ингибиторов из окисляемых продуктов (см. рис. 5, 8) и получением нехарактерно высокой селективности ($> 85\%$ (мол.)) для столь большой конверсии кумола ($> 50\%$). Вновь начинающееся образование ГПК после $d[ГПК]/dt = 0$ (область максимума $[ГПК]$), когда удалены ингибиторы, является строгим доказательством превалирующего воздействия ингибиторов на селективность и ограничение конверсии кумола в ГПК.

Вынужденно низкая конверсия кумола и трудность получения высокой концентрации ГПК является следствием не столько концентрации ГПК, возрастание которой развивает цепь превращений радикалов, сколько накопление ингибиторов и их реакции с радикалами \dot{R} и $RO\dot{O}$ [реакции (3)—(5)]. В результате меняется не механизм окисления кумола на разных этапах (см. рис. 3) и режимах («жесткий» и «мягкий»), а изменяются соотношения концентраций \dot{R}/In и $RO\dot{O}/In$.

На этапе развитого процесса образования радикалов (см. рис. 3, область II), когда концентрация In ещё невелика, а $[\dot{R}] > [In]$, образование ГПК превалирует. В результате селективность при невысоких конверсии кумола и концентрации ГПК достигает своего практически максимального значения (см. табл. 2).

На начальном этапе «затухания» реакции, когда в реакционной среде накопилось достаточно большое количество In , скорость образования ГПК начинает снижаться из-за перехвата части радикалов \dot{R} молекулами In . На последующих этапах III и IV, когда $[In] \geq [\dot{R}]$, доминирует реакция (4), которая приводит к образованию побочных продуктов. В этих условиях количество образующегося ГПК невелико, а доминирует превращение ГПК в побочные продукты, что приводит на этапе IV к снижению концентрации ГПК в продуктах реакции и очень значительному снижению селективности (с ~ 85 до $\sim 60\%$ (мол.), см. табл. 2).

Дополнительные доказательства ключевого влияния ингибиторов на селективность были получены в ходе эксперимента, в котором в реактор по достижении оп-

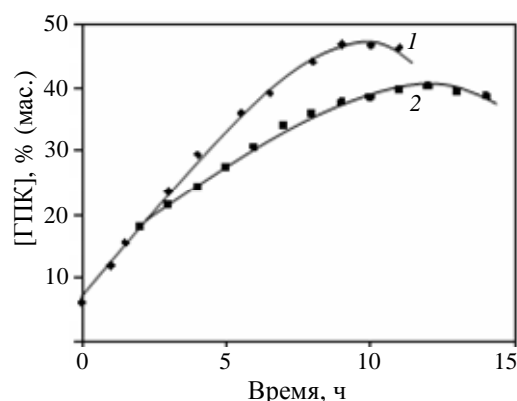


Рис. 9. Кинетика окисления кумола при 110 °C и 3 атм:

1 — без добавки ингибитора; 2 — с добавкой ингибитора при $[ГПК] = 18\%$ (мас.).

ределённой конверсии кумола ($\sim 16\%$) был добавлен ингибитор. Добавку ввели, когда цепь радикалов полностью развита, $[ГПК] = 18\%$ (мас.), конверсия кумола невысока, количество ингибиторов мало и селективность окисления была вполне типичной для данной конверсии кумола [$> 90\%$ (мол.)] и значительно больше, чем при $[ГПК] \sim 40\%$ (мас.), отвечающей этапу сильного торможения реакции образования ГПК. Сопоставляемые эксперименты проводили в одинаковых условиях и в том же самом реакторе (рис. 9).

Введение ингибитора в реактор (рис. 9, зависимость 2) заметно изменило картину реакции без ингибитора (рис. 9, зависимость 1):

во-первых, при одинаковой конверсии кумола селективность в опыте с добавкой In ниже на $\sim 2\%$ (мол.);

во-вторых, этап «затухания» реакции наступает при значительно более низкой концентрации ГПК ($\sim 40\%$ (мас.));

в третьих, $[ГПК]_{пред}$ составляет только $\sim 40\%$ (мас.), в сравнении с $\sim 47\%$ (мас.) без добавки In ;

в четвёртых, скорость образования ГПК при добавке In значительно снижается.

Полученные результаты этих опытов подтверждают:

1) ингибиторы напрямую участвуют в реакциях образования и превращения радикалов, приводя к снижению селективности окисления кумола;

2) именно ингибиторы, а не величина концентрации ГПК и уровень развития цепи радикалов определяют уровень достигаемой селективности, а также ограничение конверсии кумола в ГПК и значительное снижение скорости образования ГПК.

Одним из спорных моментов, в принципе, может быть только 2а, поскольку при образовании побочных продуктов доказана [12] значительная роль растворённого кислорода $O_2^{жидк}$. Однако для условий $[O_2^{жидк}] = const$ и $T = const$ вывод 2а вполне корректен. Кроме того, экспериментально доказано:

— удаление ингибиторов из окисляемых продуктов (см. рис. 3, зависимость 2), позволило получить высо-

кую селективность, несмотря на очень высокую конверсию кумола ([ГПК] = 62%(мас.);

— введение ингибитора при низкой конверсии кумола (см. рис. 9, зависимость 2) привело к заметному снижению селективности.

Конечно это не означает, что на условия минимизации образования побочных продуктов вообще не влияет концентрация ГПК. Образующийся гидропероксид является источником радикалов и уровня развития их цепи. Соответственно, чем выше их концентрация, тем выше скорость образования побочных продуктов — это сомнений не вызывает, тем не менее важно было установить, какой из факторов — степень развития цепи радикалов, т.е. концентрация ГПК, или уровень концентрации ингибиторов, определяет селективность и является доминирующим при возрастании конверсии кумола. Здесь роль концентрации ингибиторов явно определяющая, что доказано результатами исследований как индукционного периода, так и последующих этапов II—IV окисления кумола, опытами с удалением ингибиторов из реакционной среды и опытами с удалением их из оксидата.

Сделанные выводы полностью подтверждаются результатами эксплуатации промышленных технологий окисления кумола, не содержащего и содержащего такие ингибиторы, как серосодержащие продукты (тиофен и др.). При содержании 1,5—2,0 ppm сераорганических соединений (в расчёте на серу) в окисляемом кумоле селективность процесса на 5—7%(мол.) ниже, чем без этих ингибиторов. Кроме того, при наличии этих ингибиторов в кумоле достигнуть требуемой для промышленного процесса концентрации ГПК 25—27%(мас.), вообще не удаётся — процесс начинает выходить на [ГПК]_{пред} уже при [ГПК] = 19—20%(мас.). При этом увеличить последнюю либо вообще не удаётся, либо достигается это только ценой неприемлемо низкой для промышленного процесса селективности 87—90%(мол.), что делает весь фенольный процесс катастрофически неэффективным — выход отходов составляет 200—250 кг/т фенола.

Не вызывает сомнений, что и другие режимные параметры процесса (особенно повышение температуры и концентрации растворённого кислорода) вносят существенный вклад в понижение селективности. И их вклад, а также качество исходного кумола и степень очистки его возвратных потоков, направляемых в промышленные реакторы, могут вносить существенные изменения в уровень конверсии, селективность, и [ГПК]_{пред}. Любое ужесточение режима окисления будет приводить одновременно к увеличению концентрации ингибиторов. Их негативная роль является либо определяющей, либо настолько большой, что пренебрегать ею при выборе режима окисления кумола недопустимо.

Следует также отметить, что судя по полученным в данном исследовании результатам, характер влияния ингибиторов на селективность по химической сути одинаков как в индукционном периоде, так и на всех последующих этапах окисления, что является серьёзным аргументом в пользу вывода о неизменности механизма

окисления во всём исследованном диапазоне конверсии кумола.

4. Роль $O_2^{газ}$ и $O_2^{жидк}$

Вклад окислителей $O_2^{газ}$ и $O_2^{жидк}$ в селективность принципиально различен. Количественная сторона этого вопроса рассмотрена в работе [11], где показана преобладающая роль $O_2^{жидк}$ в снижении селективности. Однако в указанной работе еще не рассматривалась роль ингибиторов, которая стала понятной только после получения экспериментальных данных о влиянии ингибиторов в индукционном периоде реакции (см. рис. 1, 2), о причинах возникновения [ГПК]_{пред} (см. рис. 3—5), о влиянии добавок (см. рис. 1, 2, 9) и удаления (см. рис. 6—8) ингибиторов, и взаимосвязки этих данных с данными работ [11, 12] и результатами в промышленных установках.

В отличие от $O_2^{газ}$, который ведёт окисление на границе раздела фаз газ—жидкость, когда [ГПК] зависит от количества образующихся \dot{R} и накапливающихся в реакционной среде In, т.е. скорость образования ГПК определяется соотношением $[\dot{R}]/[In]$ и $[RO\dot{O}]/[In]$, роль $O_2^{жидк}$ на всех этапах (I—IV) не изменяется. Иными словами $O_2^{жидк}$ ведёт с достаточно высокой и постоянной скоростью окисление кумола с образованием ГПК и одновременно ведёт с несколько большей скоростью превращение ГПК в побочные продукты [11, 12]. Это объясняется тем, что концентрация $O_2^{жидк}$ — величина постоянная и всегда и при всех режимах она много выше концентрации образующихся с участием и без участия $O_2^{жидк}$ радикалов и накапливающихся ингибиторов. Поэтому негативная роль ингибиторов на селективность реакции, протекающей с участием $O_2^{жидк}$, если и имеет место (проблема детально не исследована), но никогда не является доминирующей из-за $[O_2^{жидк}] \gg [In]$.

Негативная роль $O_2^{жидк}$ проявляется сразу в нескольких аспектах. Во-первых, в том что ГПК в присутствии $O_2^{жидк}$ с большой скоростью превращается в побочные продукты реакции [11, 12], что и приводит к очень низкой селективности (~50%(мол.)) окисления. Во-вторых, скорость образования побочных продуктов сильно зависит от концентрации растворённого кислорода: чем больше концентрация $O_2^{жидк}$, тем с большей скоростью образуются побочные продукты (ДМФК, АЦФ и др.), приводя к значительному снижению общей селективности процесса окисления кумола, протекающего по двум независимым направлениям — с $O_2^{газ}$ и с $O_2^{жидк}$ [11]. В третьих, увеличение времени пребывания окисляемых продуктов в реакционной зоне для роста производительности по целевому продукту приводит к неадекватному возрастанию количества побочных продуктов [11].

5. Роль ингибиторов

Анализ полученных результатов в сочетании с экспериментальными данными [11] позволяет сделать вывод, что образующиеся в ходе окисления кумола ингибиторы не только тормозят реакцию образования ГПК,

данном случае, с БА), обладающего, как и большинство альдегидов, высокой реакционной способностью. Далее происходит образование надбензойной кислоты, и регенерируется кумильный радикал. Таким образом реализуется цикл ингибирования с участием бензальдегида, взятого в качестве примера (в дальнейшем радикал $C_6H_5-(O)\dot{C}$ обозначается \dot{In} , а альдегид — InH).

Вполне разумно допустить, что схема ингибирования может отличаться от схемы 9. Однако в данном случае важна не столько схема, сколько отражение собственно цепного механизма образования ингибиторов. В частности, схема (9) показывает, как каждый из образовавшихся радикалов \dot{In} последовательно приводит к утроенному количеству радикалов \dot{In} , которые, в свою очередь, рожают девять радикалов \dot{In} и т.д., т.е. происходит цепная реакция образования радикалов ингибитора. Именно такого рода схема накопления ингибиторов делает понятным, почему не удаётся достичь высокой конверсии кумола и почему процесс вынужденно проводится только до вполне определённой, но в любом случае достаточно низкой концентрации ГПК [20—30%(мас.)], во избежание попадания в область очень низкой селективности, неприемлемой для промышленного процесса.

Схема (9) демонстрирует лавинообразное образование радикалов \dot{In} на примере бензальдегида, однако неверно исключать из рассмотрения негативную роль фенола, накопление которого происходит в основном не по радикальному, а по кислотному механизму (кислотно-каталитическое разложение ГПК под воздействием сильных органических кислот). Причём, чем больше конверсия кумола, тем больше концентрация ГПК в оксидате, тем больше концентрация сильных органических кислот (соответственно, ниже pH оксидата), тем больше образуется фенола (рис. 11) и, тем сильнее ингибирование реакции (см. рис. 3, III и IV этапы).

Механизм ингибирования фенолом за счёт перехвата им радикала \dot{R} , приводящий к изменению соотношения скоростей реакций (1a) и (1б), не отличается от механизма ингибирования альдегидами — формальдегидом,

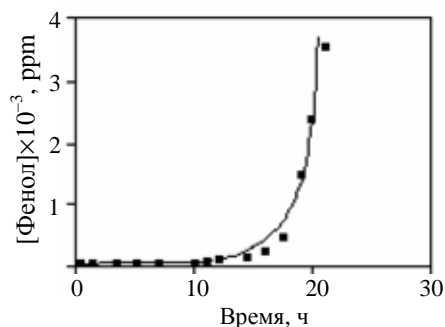


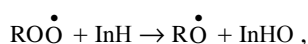
Рис. 11. Кинетика накопления фенола при окислении кумола до [ГПК]= 40%(мас.) при 110 °С и 5 атм

уксусным и др. Различие состоит лишь в том, что фенол накапливается не по цепному радикальному механизму, а по кислотно-катализируемому разложению ГПК. При этом фенол-ингибитор тормозит реакцию окисления не по схеме (9), а по реакции (3). И чем выше концентрация сильных органических кислот и концентрация ГПК в оксидате, а также чем больше время пребывания окисляемых продуктов в реакторе, тем с большей скоростью образуется фенол (см. рис. 11). Область очень быстрого накопления фенола можно назвать критической (оксидат имеет pH = 2—3) поскольку реакция окисления входит в режим торможения скорости образования ГПК и превращения радикалов $RO\dot{O}$ в $R\dot{O}$, приводящих к побочным продуктам. Фактически это этап окисления, когда соотношение $[In]/[R\dot{O}]$ и $[In]/[RO\dot{O}]$ велико, что и является причиной низкой скорости образования ГПК и высокой скорости образования побочных продуктов и соответственно низкой селективности. Указанное прямо противоположно тому, что наблюдается на этапе II окисления кумола: $[R\dot{O}] \gg [In]$ и $[RO\dot{O}] \gg [In]$, т.е. соотношения концентраций $R\dot{O}/In$ и $RO\dot{O}/In$ являются большими. Понятно, что указанные соотношения в полной мере относятся и к другим ингибиторам, InH используется только как частный случай.

6. Предельные значения концентрации ГПК

Для различных режимов окисления кумола (при низком и повышенном давлении а также при низкой, средней и повышенной температуре) существует свой предельный уровень концентрации ГПК, после которой скорость окисления сначала начинает снижаться, а затем может наступить момент, когда скорость образования ГПК равна или меньше скорости его расходования. Процесс снижения скорости образования ГПК выглядит как цепь последовательных этапов, а именно: повышение конверсии кумола приводит к накоплению альдегидов, фенола и других ингибиторов. Ингибиторы In и InH за счёт перехвата радикала \dot{R} по реакции (3) снижают образование радикалов $RO\dot{O}$, которое происходит при контакте \dot{R} с молекулами $O_2^{газ}$ на границе раздела фаз газ—жидкость. Снижение концентрации радикалов $RO\dot{O}$ приводит к снижению образования $ROOH$ (в данном случае ГПК). Последующее увеличение конверсии кумола и одновременно протекающее развитие цепи радикального накопления ингибиторов \dot{In} по схеме (9) приводят сначала к постепенному, а затем лавинообразному возрастанию концентрации ингибиторов, в результате которого наступает период, когда молекулы ингибиторов полностью перехватывают все радикалы \dot{R} , что полностью исключает образование $RO\dot{O}$, поэтому скорость образования ГПК становится равной нулю. Указанная цепь преобразований радикалов приводит к пре-

дельному значению — максимуму на кривой рис. 3, когда $dW_{\text{ГПК}} = 0$. Однако процесс на этом не останавливается, поскольку ГПК, находящийся в реакционной среде, продолжает образовывать радикалы $\text{RO}\dot{\text{O}}$, которые под воздействием ингибиторов, температуры и растворённого кислорода $\text{O}_2^{\text{жидк}}$ претерпевают дальнейшее превращение



а стабилизация $\text{R}\dot{\text{O}}$ приводит к образованию RON , т.е. главных побочных продуктов ДМФК, АЦФ и органическим кислотам InHO . Из последних получается фенол и основное количество ДКП (см. рис. 5б).

По сути на рассматриваемом IV этапе (рис. 3) протекает только расходование ранее образовавшегося ГПК в побочные продукты, о чем свидетельствует ниспадающая ветвь ГПК и лавинообразное накопление ДМФК, АЦФ и ДКП (см. рис. 5). В результате селективность процесса резко снижается (см. рис. 7).

Схема (9) образования и превращений радикалов под воздействием ингибиторов на II, III и IV этапах (см. рис. 3) позволяет понять причины экстремального характера зависимости изменения концентрации ГПК при возрастании конверсии кумола.

Ответственность ингибиторов за характер указанного явления наглядно подтверждается экспериментально установленными фактами, при удалении ингибиторов из реакционной среды:

— окисление кумола в ГПК полностью восстановилось;

— скорость окисления кумола в ГПК увеличилась в 1,7 раза в сравнении со скоростью при значительно более низкой конверсии кумола;

— концентрация ГПК возросла до 62%(мас.).

На основании полученных результатов исследований можно сформулировать условия, позволяющие достичь значительно более высокой конверсии кумола в ГПК, чем обычно имеет место при окислении кумола, а также исключить запределывание концентрации ГПК ($d[\text{ГПК}]/dt = 0$) в окисляемых продуктах и минимизацию образования побочных продуктов:

1) $(d[\dot{\text{R}}]/dt) \gg ([\text{In}]/dt)$, т.е. надо создать условия, когда скорость образования ГПК значительно превосходит скорость накопления ингибиторов;

2) $W_{\text{ГПК}}(\text{O}_2^{\text{газ}}) \gg W_{\text{ГПК}}(\text{O}_2^{\text{жидк}})$, т.е. надо поддерживать режим окисления, когда скорость реакции образования ГПК под воздействием кислорода $\text{O}_2^{\text{газ}}$ на границе раздела газ—жидкость максимизирована, а скорость превращения ГПК в жидкой фазе под воздействием растворённого кислорода $\text{O}_2^{\text{жидк}}$ минимизирована.

Указанные условия справедливы в любом диапазоне конверсии кумола и являются необходимыми, хотя и не в полной мере достаточными для достижения низкого выхода побочных продуктов и соответственно увеличения селективности окисления кумола. Однако условия минимизации образования побочных продуктов не оз-

начают, конечно, что концентрация ГПК вообще не влияет на селективность окисления кумола. Такой односторонний подход был бы научно некорректным. Оба фактора — концентрация ГПК и концентрация ингибиторов — воздействуют на уровень селективности, но роль ингибиторов является определяющей. В противном случае, невозможно было бы достичь $[\text{ГПК}] = 62\%$ (мас.) при столь высокой для данной конверсии кумола селективности [$\sim 82\%$ (мол.)] и заметно снизить селективность при низкой конверсии кумола в опыте с добавками ингибитора.

В разных промышленных технологиях каскадного окисления кумола можно выделить три интервала предельных значений концентрации ГПК:

1) низкокачественный кумол, полученный на базе каменноугольного бензола при вынужденно повышенной температуре ($\sim 125^\circ\text{C}$) — концентрация $[\text{ГПК}] = 18\text{—}20\%$ (мас.), селективность 89—87%(мол.);

2) нефтехимический высококачественный кумол, полученный при средних значениях температуры ($\sim 110\text{—}118^\circ\text{C}$) — $[\text{ГПК}] = 24\text{—}26\%$ (мас.), селективность 94,5—91%(мол.);

3) нефтехимический высококачественный кумол, полученный при пониженных значениях температуры ($\sim 85\text{—}95^\circ\text{C}$) — $[\text{ГПК}] = 30\text{—}35\%$ (мас.), селективность 95—93%(мол.).

Указанные интервалы предельных концентраций ГПК и селективности на практике несколько шире, чем представлено в пунктах 1—3. Это объясняется следующими причинами:

а) типами технологии окисления: «сухое» или «мокрое»;

б) типами применяемых реакторов;

в) температурой и временем пребывания продуктов в реакторах;

г) уровнем очистки рецикловых потоков кумола;

д) концентрацией растворённого кислорода в окисляемых продуктах.

При некаскадном окислении кумола уровень предельных $[\text{ГПК}]$ и селективности значительно ниже. Однако важна не столько точность указанных в п. 1—3 интервалов, сколько понимание того, что работа реакторов в области предельных значений $[\text{ГПК}]$, не говоря уже об области, превышающей её предельное значение, приводит к неадекватному возрастанию выхода побочных продуктов из-за накопления ингибиторов в окисляемых продуктах процесса, а не только концентрации ГПК как таковой.

На основании полученных экспериментальных данных можно утверждать, что образующийся радикал $\dot{\text{R}}$ вступает в реакцию непосредственно с молекулой $\text{O}_2^{\text{газ}}$ с образованием $\text{RO}\dot{\text{O}}$, что и приводит к образованию ГПК, но последнее наблюдается только тогда, когда количество радикалов $\dot{\text{R}}$ достаточно велико, а количество In мало.

Прямое доказательство доминирующей роли ингибиторов, в частности альдегидов, на степень превращения кумола и селективность было впервые получено для промышленной технологии окисления кумола [16], в которой возвратные потоки кумола обрабатывают аммиаком для удаления CH_2O путём превращения последнего в гексаметиленetetрамин (ГМТА, уротропин), не являющийся ингибитором. Это позволяет очищать поступающий в реактор возвратный кумол от CH_2O . Кроме того, очень незначительная часть аммиака вместе с возвратными потоками кумола поступает в реактор, где NH_3 реагирует с образующимся CH_2O . Скорость реакции NH_3 с CH_2O чрезвычайно высока [17], что дает возможность перехватывать формальдегид до того, как он окислится в муравьиную кислоту, являющуюся источником ингибитора фенола. Таким образом, аммиак в процессах [16, 17] выступает в качестве эффективной «химической ловушки», способной предотвратить накопление ингибиторов, как это показано на схеме (9). Одновременно аммиак нейтрализует сильные органические кислоты – муравьиную и бензойную, что значительно снижает образование фенола. В результате концентрация ГПК на выходе из промышленного реактора возрастает (увеличивает съём ГПК) без снижения селективности промышленного процесса.

Увеличение съёма ГПК на 10%(отн.) без снижения селективности, достигаемое благодаря удалению части альдегидов и повышению рН, является для промышленной практики значительным и соответственно очень важным для производителей фенола, а в плане ингибирования полученные результаты являются серьёзным доказательством правильности выбранной в [16] научной концепции ответственности ингибиторов за конверсию и селективность.

Возможность окисления кумола до концентрации ГПК 62%(мас.) без значительной потери селективности

за счёт удаления ингибиторов важна, поскольку показывает направление, по которому следует развивать процесс, а именно, по пути удаления ингибиторов.

В практике окисления других углеводородов, например, *втор*-бутилбензола, указанный подход снижения [In] в оксидате позволяет одновременно увеличить конверсию и селективность (рис. 12а, б):

а) скорость образования ГП *в*-ББ при удалении только формальдегида на 33%(отн.) больше (рис. 12, зависимость I);

б) при одинаковой концентрации ГП *в*-ББ 10%(мас.) (т.е. приблизительно одинаковой конверсии *в*-ББ) селективность в случае удаления CH_2O из оксидата на 5%(мол.) больше (рис. 12б, зависимость I), чем в случае без удаления CH_2O ;

в) предельное значение $[\text{ГП } \textit{в}\text{-ББ}]_{\text{пред}} \approx 14\%(\text{мас.})$ без удаления CH_2O (рис. 12а, зависимость I) и $\sim 30\%(\text{мас.})$ при удалении CH_2O (рис. 12б, зависимость I).

В отношении достигнутой концентрации ГПК 62 % (мас.) без значительной потери селективности следует отметить, что прежде всего необходимо принимать в расчет значительную опасность окисления кумола выше 25—27%(мас.) ГПК, какими бы ни были преимущества процесса при более высокой концентрации ГПК.

7. Определение порядка реакций и параметров активации

Упрощённое уравнение скорости окисления кумола может быть представлено в следующем виде:

$$dX/dt = k [X]^n_1 [\text{ГПК}]^n_2 [Y]^n_3 [\text{In}]^n_4 \quad (10)$$

где X — кумол, Y — кислород, In — сумма ингибиторов реакции, n — порядок реакции.

Определение порядка реакции по ингибиторам $d[\text{Кумол}]/dt = f[\text{In}]^n_4$, т.е. последнего члена уравнения

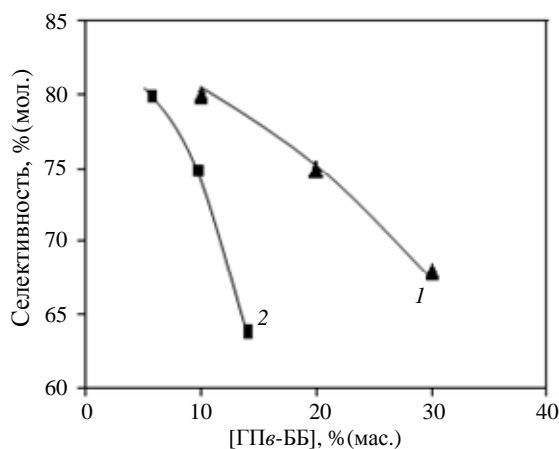
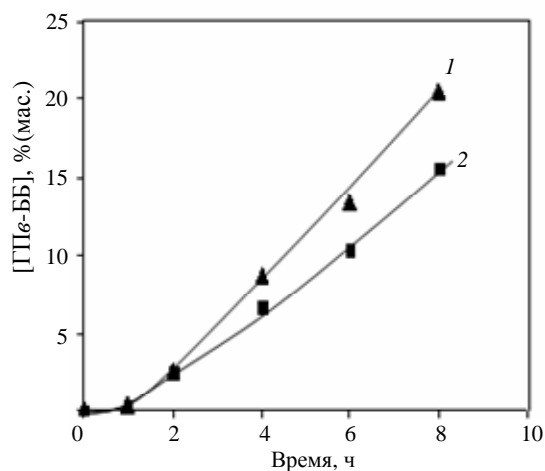


Рис.12. Скорость накопления гидропероксида *в*-ББ (а) и селективность окисления *в*-ББ как функция концентрации ГП *в*-ББ(б):

1 — с удалением альдегида (CH_2O); 2 — без удаления CH_2O

(10), вряд ли разрешимо, поскольку количество продуктов, ингибирующих процесс, слишком велико, а вклад каждого из ингибиторов в снижение скорости реакции мало изучен (за исключением фенола). Представленные в разд. 1, 2 данные в отношении n_3 несколько восполняют существующий пробел, но хотя и получен ответ на ряд важных аспектов ингибирования, тем не менее этих данных недостаточно, чтобы определить порядок реакции по ингибиторам. Поскольку кумол является реакционной средой и находится, как правило, в большом избытке, порядок реакции по кумолу n_1 равен нулю.

Зависимость скорости реакции от концентрации ГПК вполне понятна — последний является источником радикалов, в значительной мере определяющих скорость процесса и съём ГПК в промышленных реакторах. С учетом того, что чем более развита цепь радикалов, тем больше скорость реакции окисления кумола, следовало бы ожидать, что на границе раздела фаз газ—жидкость скорость окисления кумола кислородом $O_2^{газ}$ должна быть прямо пропорциональна концентрации ГПК. Соответственно, ожидаемый порядок реакции n_2 по ГПК должен быть равным или близким к единице. Однако установленное в ходе настоящего исследования для интервала концентраций ГПК от 10 до 22% (мас.) в условиях барботажного окисления воздухом значение $n_2 = 0,5$. К сожалению, значение n_2 определено только для 110 °С и 5 атм, что не позволяет уверенно утверждать, что оно такое же и для других условий. Кроме того, следует понимать, что в реакторе при барботаже воздуха одновременно протекают реакции окисления кумола растворённым кислородом $O_2^{жидк}$ и термического распада ГПК [11], на скорость которых заметно влияют ингибиторы. Всё указанное может существенно исказить определяемую величину n_2 .

Зависимость скорости окисления кумола от концентрации кислорода и нахождение значения n_3 также не менее сложно. Как правило, в кинетических уравнениях использовали зависимость концентрации кислорода как функцию давления, а адекватность описания эксперимента достигали путём искусственного подбора n_3 , которая не отражала ни физический, ни химический смысл протекающего процесса и фактически не является порядком реакции по кислороду. Введение в кинетическое уравнение зависимости скорости реакции как функции давления предопределяет, что реакцию ведёт только растворённый кислород, концентрация которого пропорциональна давлению. Это принято большинством исследователей допущение в отношении растворённого кислорода принципиально неверно и, следовательно, определённые ранее значения n_3 ошибочны.

Порядок реакции определялся на основе данных периодического окисления кумола и с использованием только чистого кумола, не содержащего рецикловых его потоков, загрязнённых значительным количеством ингибиторов, как наблюдается в промышленном процессе. Указанное вносило очень большую погрешность в определение n_3 в промышленном процессе. Таким образом, несмотря на значительный интерес исследователей

к проблеме окисления кумола и её большую практическую важность для промышленности, порядок реакции по кислороду установлен не был.

Представленные в работе [11] факты и доказательства протекания реакции окисления по двум направлениям — на границе раздела фаз газ—жидкость и в жидкой фазе — позволили понять причины многообразия значений n_3 от нуля до единицы, полученных различными исследователями. Во-первых, исследователи определяли порядок реакции не по $O_2^{газ}$ или $O_2^{жидк}$ в отдельности, а по некоему усреднённому значению для $O_2^{газ}$ и $O_2^{жидк}$ вместе взятых, что принципиально неверно. Во-вторых, усреднённое значение порядка реакции чрезвычайно сильно зависит от доли образующегося ГПК по каждому из направлений реакции окисления кумола, а эти доли не были определены. В свою очередь, доля образующегося ГПК по этим двум направлениям реакции очень сильно зависит от давления и температуры процесса [12], что тоже ранее не было установлено. Всё это вносило большие погрешности в порядок реакции по кислороду.

Первая попытка определить порядок реакции по $O_2^{жидк}$ при образовании ГПК и параметры активации по $O_2^{газ}$ и $O_2^{жидк}$ сделана в данной работе (рис. 13). Значение n_3 для $O_2^{жидк}$ определено в интервале давления 1—8 атм с использованием специальной методики, представленной в [12].

Установленное значение порядка реакции по $O_2^{жидк}$ (равное 1,1) очень близко к единице (коэффициент корреляции $r = 0,998$).

Кроме того, в ходе указанных экспериментов было установлено, что скорость окисления кумола, определённая по скорости образования ГПК, с возрастанием концентрации растворённого в жидкой фазе кислорода $O_2^{жидк}$ изменяется линейно (рис. 14, зависимость 2) во всём исследованном интервале давления 1-8 атм. Характер зависимости скорости образования ГПК под воздействием $O_2^{жидк}$ принципиально отличается от скорости с $O_2^{газ}$, он линеен для $O_2^{жидк}$ и нелинеен для $O_2^{газ}$. Однако на самом деле нелинейность зависимости скорости для $O_2^{газ}$ является следствием различий физического состояния пузырьков воздуха при возрастании давления [11, 12] и снижения концентрации радикалов \dot{R} на границе раздела фаз, приводящих в итоге к падению скорости реакции в интервале давлений 4—9 атм (рис. 14, зависимость 2).

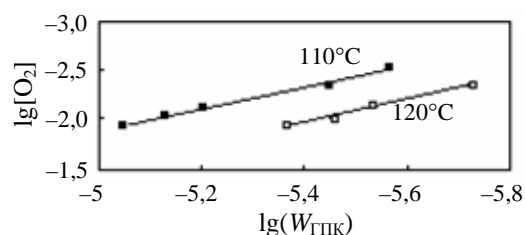


Рис. 13. К определению порядка реакции по $O_2^{жидк}$ в интервале давления 1—8 атм

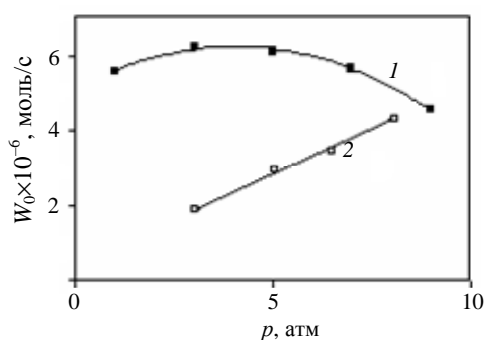


Рис.14. Влияние давления на скорость образования ГПК при 110 °С:

1 — под воздействием O₂^{газ}; 2 — под воздействием O₂^{жидк}

Линейная зависимость $W_{ГПК} = f[P]$, т. е. зависимость скорости реакции от концентрации O₂^{жидк} в широком диапазоне его концентрации, которая изменяется в ~ 8—9 раз, применительно к окислению кумола не совпадает с предположением авторов [1] о смене механизма реакции, т.е. смене лимитирующей стадии при возрастании концентрации растворённого кислорода выше определённого значения (при $P \sim 4\text{—}5$ атм) при окислении тетралина. Однако в работе [1] не было учтено одно из двух направлений реакции (окисление кислородом O₂^{газ} на границе раздела фаз), как не были приняты во внимание и значительная зависимость $W_{O_2^{газ}}$ от физического состояния кислорода в пузырьках воздуха при изменении давления [12] и возрастающее ингибирование при повышении давления. Вполне возможно, что неучёт этих трёх важнейших факторов и привёл авторов [1] к допущению о смене механизма реакции при росте давления.

Определение порядка реакции n_3 окисления кумола, протекающего за счёт O₂^{газ} в режиме барботажа воздуха, представляет непростую задачу, поскольку в реакторе одновременно протекают реакции окисления как O₂^{газ}, так и O₂^{жидк}. Кроме того, протекают реакции термического распада ГПК, и наблюдается снижение скорости реакции получения ГПК за счёт образующихся альдегидов при увеличении концентрации растворённого кислорода (т.е. при возрастании давления).



В итоге результирующая зависимость $W_{O_2^{газ}} = f(P)$ (см. рис. 14) является нелинейной.

В промышленных технологиях окисления кумола, работающих, как правило, в диапазоне давления 1—5 атм, зависимость общей скорости образования ГПК $W_{O_2^{газ}} = f(P)$ линейна и как при 100 °С, так и при 120 °С, значение порядка по кислороду ($n_{общ.} = n_{O_2^{газ}} + n_{O_2^{жидк}}$) равно нулю в достаточно широком интервале концентраций кислорода [10—21% (об.)].

Однако в зависимости от режимных параметров в реакторе (в частности, содержания ингибиторов в исходном сырье и в продуктах окисления) величина $dW_{ГПК}/dt$, а следовательно, и порядок реакции $n_{общ.}$ по кислороду может меняться трудно предсказуемым образом. Поэтому для разных технологий окисления требуется индивидуальный подход и дополнительные исследования для установления порядка реакции по кислороду, необходимого при определении вида кинетического уравнения скорости окисления кумола и для расчёта проектируемых реакторов. Кроме того, при определении суммарной скорости образования ГПК необходимо учитывать долю ГПК, образующегося с участием O₂^{жидк} по первому порядку, что может заметным образом повлиять на абсолютную величину $n_{общ.}$

Энергии активации реакций E_a , протекающих с участием двух окисляющих агентов (O₂^{жидк} и O₂^{газ}), как и порядок реакций $n_{O_2^{газ}}$ и $n_{O_2^{жидк}}$, различны. В условиях барботажного окисления кумола эффективная энергия активации образования ГПК под влиянием O₂^{газ} равна 12,8 ккал/моль. В ряде исследований получены значения E_a от 19 до 22 ккал/моль, которые вряд ли правильно приписывать реакции, протекающей под воздействием O₂^{газ}, скорее, их следует отнести к усреднённому значению E_a реакций, с O₂^{газ} и O₂^{жидк}. Последнее подтверждается установленным в данной работе высоким значением энергии активации реакции окисления кислородом O₂^{жидк}, которое равно 26,3 ккал/моль.

Столь большое различие энергии активации образования ГПК на границе газ—жидкость (реагент O₂^{газ}, $E_a = 12,8$ ккал/моль) и в жидкой фазе (реагент O₂^{жидк}, $E_a = 26,3$ ккал/моль) достаточно убедительно объясняет причины различия количества ГПК, образующегося по двум направлениям реакции — под воздействием O₂^{газ} и O₂^{жидк}. Несольватированный молекулами растворителя кислород O₂^{газ} за счёт низкого энергетического барьера в 12,8 ккал/моль легко вступает в реакцию с радикалом \dot{R} на границе раздела фаз, образуя радикал RO \dot{O} , который при взаимодействии с кумолом быстро превращается в ГПК, одновременно рекуперирова требуемый для дальнейшего протекания реакции радикал \dot{R} [см. уравнение (2)].

Вот почему для эффективного окисления кумола число точек контакта молекул O₂^{газ} с радикалом \dot{R} должно быть максимизировано. Для этого необходимо минимизировать размер поднимающихся по высоте реактора пузырьков, а их количество максимизировать, что в итоге приводит к увеличению поверхности раздела фаз газ—жидкость и соответственно к росту скорости реакции образования ГПК. Именно эти теоретические посылки о механизме реакции окисления кумола были заложены в новый тип реакторов, имеющих встроенные тарелки эрлифтного типа [18], высокая эффективность работы которых была подтверждена практикой.

В жидкой фазе молекулы O₂^{жидк}, вероятнее всего, сольватированы продуктами, входящими в состав реак-

ционной среды (ГПК, ДМФК, АЦФ и др.), что закономерно приводит к возрастанию энергетического барьера ($E_a = 26,3$ ккал/моль) реакции окисления.

Поскольку ДМФК является побочным продуктом, образующимся только в жидкой фазе за счёт превращения ГПК (под воздействием $O_2^{жидк}$ и термического распада), и поскольку молекулы $O_2^{жидк}$ сольватированы, реакции образования ДМФК и АЦФ имеют высокие энергии активации (ккал/моль):

Продукт.....	ДМФК	АЦФ	ГПК
Термический распад ГПК..	24,2	30,2	27,6
Окисление $O_2^{жидк}$	26	—	26,3
Окисление $O_2^{газ}$	—	—	12,8

Именно высокий энергетический барьер реакций, протекающих в жидкой фазе под воздействием $O_2^{жидк}$, и низкий энергетический барьер образования ГПК, протекающего на границе газ-жидкость, делают окисление кумола достаточно высокоселективным в технически правильно организованном процессе [16, 18].

Выводы

1. Несмотря на принципиально разный характер зависимостей образования гидропероксида кумола на различных этапах окисления кумола (индукционный период, развитие цепи радикалов, «затухание» реакции, снижение концентрации образовавшегося ГПК — этапы I—IV), реакция окисления кумола протекает по единому механизму во всём изученном диапазоне конверсии кумола вплоть до [ГПК] = 62% (масс).

2. Разный характер зависимостей образования ГПК и селективности на этапах I—IV обусловлен соотношением количеств образующихся радикалов и ингибиторов (\dot{R}/In и $RO\dot{O}/In$).

3. Торможение реакции образования ГПК происходит в основном в результате перехвата кумильных радикалов \dot{R} ингибиторами.

4. Неадекватность скорости образования ГПК и побочных продуктов (ДМФК, АЦФ и др.) при повышенной конверсии кумола является следствием изменения соотношения скоростей реакций, протекающих с участием кислорода $O_2^{газ}$ на границе раздела фаз газ-жидкость и растворённого кислорода $O_2^{жидк}$ в жидкой фазе, по разному меняющихся под воздействием накапливающихся ингибиторов — альдегидов, фенола.

5. Предельный уровень конверсии кумола и концентрации ГПК, различный в разных технологиях окисления кумола, можно превзойти без значительного снижения селективности процесса путем удаления образующихся ингибиторов процесса, что позволяет достигать значительно более высокой концентрации ГПК

6. Скорость образования ГПК при 1-8 атм линейна во всём интервале концентраций растворённого кисло-

рода, что свидетельствует о неизменности механизма реакции окисления.

7. Впервые установленный порядок реакции по растворённому в окисляемой фазе кислороду $O_2^{жидк}$ равен единице.

8. Общий порядок реакции по кислороду в диапазоне 1—5 атм и температур 110—120 °С $n_{общ.} = (n_{O_2^{газ}} + n_{O_2^{жидк}})$ равен нулю.

9. Порядок реакции по ГПК в интервале [ГПК] от 10 до 22% (масс.) $n_{ГПК} = 0,5$.

10. Эффективная энергия активации образования ГПК при окислении растворённым кислородом $O_2^{жидк}$ $E_a = 26,3$ ккал/моль, а при окислении кислородом $O_2^{газ}$ на границе раздела фаз газ—жидкость $E_a = 12,8$ ккал/моль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, 375 с.
2. Кнорре Д.Г., Майзус З.К., Обухова Л.К., Эмануэль Н.М. Успехи химии, 1957, т. 26, № 4, с. 416—458.
3. Денисов Е.Т. Окисление углеводородов в жидкой фазе. Сб. статей. М.: Изд. АН СССР, 1959, с. 67—75.
4. Кнорре Д.Г. Там же, с. 48—54.
5. Кружалов Б.Д., Голованенко Б.И. Совместное получение фенола и ацетона. М.: Госхимиздат, 1963, 191 с.
6. Armstrong G.P., Hall R.H., Quin D.C. J. Chem. Soc., 1950, № 2, p. 666—670.
7. Епифанова А.Г., Брук А.Ю. Нефтепереработка и нефтехимия, 1977, № 1, с. 38.
8. Schwetlick K. J. Chem.Soc. Perkin Trans., 1988, № 11, p. 2007—2010.
9. Антоновский В.Л., Макалец Б.И. Докл. АН СССР, 1961, т. 140, №5, с. 1070—1072.
10. Tsunoda J., Matsumoto K. Tokai Technol J., 1956, v.17, p. 17—22.
11. Закошанский В.М., Бударев А.В. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008, т. 52, №3, с. 72—89.
12. Закошанский В.М. Фенол и ацетон — анализ технологий, кинетики и механизма основных реакций. С.- Пб.: Химия, 2008, с. 550.
13. Zaikov G.E., Emanuel N.M., Maizus Z.K. Oxidation of organic Compounds. Effect of Media. Oxford: Pergamon Press, 1984, 685 p.
14. Закошанский В.М. Ж. общей химии, 1989, т. 59, вып. 5, с. 1122—1126.
15. Федосеев Ф.Г., Закошанский В.М., Грязнов А.К. и др. Патент РФ № 1455596, МКИ(6) C07C 37/08. Заявл. 06.07.87, опубл. 01.10.88, БИУ, 1995, с. 100.
16. Zakoshansky V.M. e. a. U.S. Patent № 7393984, Is. 01.07.2008.
17. Walker J.F. Formaldehyde. New York: Reinhold Publishing Corp.; London: Chapman and Hall Ltd., 1964, p. 127.
18. Zakoshansky V.M., Budarev A.V. US Patent Application for «METHOD FOR ACCELERATION OF CUMENE OXIDATION», Publication Date: Not Yet Published, Inventors: Assignee: ILLA International, LLC.